

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-190316

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-390188

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 22.12.2000

(72)Inventor : YASUKAWA SHIGEKI

ISHIGAKI KENICHI

KOTADO MINORU

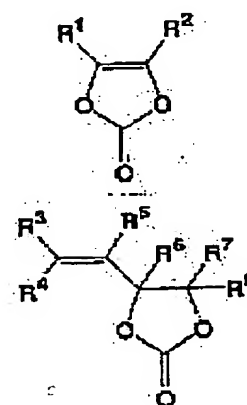
FUJII TAKASHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new nonaqueous electrolytic solution which is superior with respect to safety, with flame retardance (self-extinguishability), high conductivity and electrochemical stability as optimal electrolytic solution for a lithium secondary battery, and to provide the lithium secondary battery using the solution.

SOLUTION: The nonaqueous electrolytic solution is that for the secondary battery, wherein lithium salt is dissolved in a nonaqueous solvent, and the nonaqueous solvent includes (a) cyclic carboxylic acid ester, (b) ester carbonate and (c) phosphoric acid ester, and is added by vinylene carbonate compound expressed as general formula (I) (wherein, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ independently represent hydrogen atoms or a 1-4C alkyl group respectively), and/or by vinyl ethylene carbonate compound, expressed as general formula (II).



式 (I)

式 (II)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-190316

(P2002-190316A)

(43) 公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テマコード*(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-390188(P2000-390188)

(22) 出願日 平成12年12月22日(2000. 12. 22)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 安川 栄起

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 石垣 意一

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

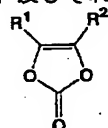
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

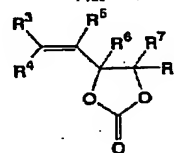
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 リチウム二次電池に最適な電解液として、難燃性(自己消火性)を有し、高い導電率と電気化学安定性とを兼ね備えた安全性に優れた新規な電解液及びリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 リチウム塩が非水溶媒に溶解された二次電池用非水系電解液であって、該非水溶媒が(a)環状カルボン酸エステル、(b)炭酸エステル及び(c)リン酸エステルを含む非水溶媒に下記一般式(I)で示されるビニレンカーボネート化合物及び/又は下記一般式(II)で示されるビニルエチレンカーボネート化合物が添加されてなることを特徴とするリチウム二次電池用非水系電解液。及びそれを用いたリチウム二次電池。



(I)



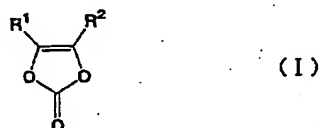
(II)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す)。

【特許請求の範囲】

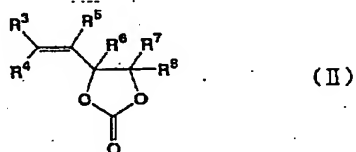
【請求項1】 リチウム塩が非水溶媒に溶解された二次電池用非水系電解液であって、該非水溶媒が（a）環状カルボン酸エステル、（b）炭酸エステル及び（c）リン酸エステルを含む非水溶媒に下記一般式（I）で示されるビニレンカーボネート化合物及び／又は下記一般式（II）で示されるビニルエチレンカーボネート化合物が添加されてなることを特徴とするリチウム二次電池用非水系電解液。

【化1】



（式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す）

【化2】



（式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す）

【請求項2】 リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物又は化合物、リチウム金属及びリチウム合金から選ばれた少なくとも一種を含む負極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液とを少なくとも備えたリチウム二次電池において、リチウム塩が（a）環状カルボン酸エステル、（b）炭酸エステル及び（c）リン酸エステルを含む非水溶媒に溶解され、更に非水溶媒に式（I）の化合物及び／又は式（II）の化合物が添加されてなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 非水溶媒が下記組成からなる請求項2に記載のリチウム二次電池。

（a）環状カルボン酸エステル44～90容量%

（b）炭酸エステル1～45容量%

（c）リン酸エステル9～55容量%

（但し、各成分の割合は成分（a）、（b）及び（c）の合計量に対するものである）

【請求項4】 式（I）の化合物及び式（II）の化合物の添加量がリチウム塩が非水溶媒に溶解された非水系電解液と式（I）の化合物及び式（II）の化合物との合計量の0.1～10重量%である請求項2又は3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 環状カルボン酸エステルがγ-ブチロラ

クトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-オクタノラクトン、β-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンから選ばれる少なくとも一種である請求項2ないし4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 炭酸エステルが炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジ-n-プロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸メチルエチル、炭酸メチル-n-プロピル、炭酸メチルイソプロピル、炭酸エチル-n-プロピル、炭酸エチルイソプロピル及び炭酸-n-プロピルイソプロピルから選ばれる少なくとも一種である、請求項2ないし5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

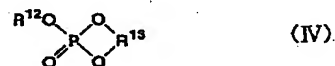
【請求項7】 リン酸エステルが下記一般式（III）で示される化合物又は下記一般式（IV）で示される化合物である請求項2ないし6のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【化3】



（式中、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立して、炭素数1～4の、フッ素で置換されていてもよいアルキル基を表す。但し、R⁹、R¹⁰及びR¹¹の炭素数の合計は3～7である）

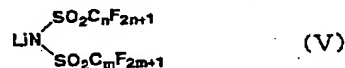
【化4】



（式中、R¹²は炭素数1～4の、フッ素で置換されていてもよいアルキル基を表し、R¹³は炭素数2～8のアルキレン基を表す）

【請求項8】 リチウム塩がLiPF₆、LiBF₄又は下記一般式（V）で示される有機酸リチウム塩である請求項2ないし7のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【化5】



（式中、m及びnは、それぞれ独立して、1～4の整数を表す）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。詳しくは、環状カルボン酸エステル、炭酸エステル及びリン酸エステルを含む非水溶媒に特定のビニレンカーボネート化合物及び／又は特定のビニルエチレンカーボネート化合物が添加されてなる非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。本発明の電解液は難燃性（自己消火

性)を有し、高い導電率及び電気化学的安定性とを兼ね備え、本電解液を使用した二次電池については、優れた電池充放電特性と共に、電池の熱分解時における分解速度(発熱速度、圧力上昇速度)が抑制された、安全性の極めて高いものである。

【0002】

【従来の技術】負極活物質として黒鉛等の炭素材料、正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたリチウム二次電池は、4V級の高い電圧と高エネルギー密度を有する新しい小型の二次電池として急激に成長している。こうしたリチウム二次電池は、電解液として一般的に、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の高誘電率溶媒に、低粘度溶媒である炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等を混合してなる有機溶媒にリチウム塩を溶解したものが用いられている。これらの有機非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電池の破損又は何らかの原因による電池内部における圧力上昇のため電解液が漏洩した場合、引火燃焼する危険性がある。

【0003】そこで、有機非水電解液に難燃化剤を配合し、難燃性を付与する研究が精力的に進められている。リチウム電池用難燃性電解液として、リン酸エステルを用いることは公知である。例えば、特開昭58-206078号公報、特開昭60-23973号公報、特開昭61-227377号公報、特開昭61-284070号公報及び特開平4-184870号公報には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリス(2-クロロエチル)のような $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$ 型リン酸エステルを用いることが開示されている。更に、特開平8-88023号公報には、上記Rの少なくとも一個がハロゲン置換アルキルである。自己消火性を有する電解液が開示されている。しかしながら、これらに用いられているリン酸エステルのうち、リン酸トリメチルを配合した電解液は、優れた難燃性を発現するが、負極の材質によっては還元分解されやすい欠点がある。そのため、電解液への配合量を増やすか、又は負極として天然黒鉛や人造黒鉛を用いる場合、電池の充放電特性、例えば充放電効率及び放電容量は、最近要求される特性を満足するものではない。

【0004】また、分子中に塩素や臭素のようなハロゲン原子を有するリン酸エステルは、耐酸化還元性が劣り、高電圧を発生する4V級二次電池等に適用した場合は、十分な充放電特性を持つ電池が得られない。更に、不純物として存在する微量の遊離ハロゲンイオンが、正極集電対として用いるアルミニウムを腐食させて、電池特性を劣化させる原因となる。また、先に引用した特開平4-184870号公報には、環状リン酸エステルを電解液として用いることが開示され、更に、特開平11-67267号公報には、該環状リン酸エステル20~55容量%を、環状炭酸エステルと併用するリチウム電

池用電解液が開示されている。しかしながら、この系の電解液を難燃化するには、20容量%以上の環状リン酸エステルを配合する必要がある、配合量の増大に伴い、導電率が低下するという欠点がある。

【0005】一方、特開平11-260401号公報及び特開2000-12080号公報には、リン酸エステルをビニレンカーボネート誘導体や特定の環状炭酸エステルと併用することにより難燃性であって充放電特性が改善されることが開示されている。しかしながら、リチウム二次電池の誤用・濫用時には、電池が高温雰囲気下に置かれる場合や、電池の内部短絡や外部短絡等により電池自身が高温状態に達する場合が考えられ、電池の熱分解反応が起こることが示唆されている。これまでに提案されているような、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等を主溶媒とする電解液では、電池が100℃以上の高温状態に置かれた場合には、極めて大きな発熱と分解ガス等が発生する可能性が示唆されており、電池の安全性を向上する観点から電池熱分解速度が抑制された難燃性電解液が切望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題を解決するためになされたものであり、電解液に難燃性(自己消火性)を付与するとともに、導電率が高く、電気化学的にも安定なリチウム二次電池用電解液、及びこれを用いた、充放電特性に優れ、且つ電池の熱分解時において熱分解速度が抑制された、安全性と信頼性を兼ね備えたリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0007】

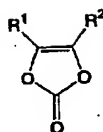
【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、特定のリン酸エステルを含む特定の非水溶媒に、溶質のリチウム塩が溶解され、特定構造の環状炭酸エステル化合物を添加することにより、難燃性(自己消火性)を有し、導電率、及び電気化学的安定性に優れた電解液が得られると共に、本電解液を使用した二次電池においては、優れた電池充放電特性と共に、電池の熱分解時における分解速度(発熱速度、圧力上昇速度)が抑制された安全性の極めて高い二次電池が実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の要旨は、

1. リチウム塩が非水溶媒に溶解された二次電池用非水系電解液であって、該非水溶媒が(a)環状カルボン酸エステル、(b)炭酸エステル及び(c)リン酸エステルを含む非水溶媒に下記一般式(i)で示されるビニレンカーボネート化合物及び/又は下記一般式(ii)で示されるビニルエチレンカーボネート化合物が添加されることを特徴とするリチウム二次電池用非水系電解液

【0009】

【化6】

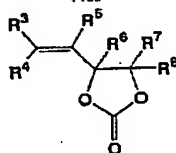


(I)

【0010】(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)

【0011】

【化7】



(II)

【0012】(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)

【0013】2. リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物又は化合物、リチウム金属及びリチウム合金から選ばれた少なくとも一種を含む負極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液とを少なくとも備えたリチウム二次電池において、リチウム塩が(a)環状カルボン酸エステル、(b)炭酸エステル及び(c)リン酸エステルを含む非水溶媒に溶解され、更に非水溶媒に式

(I)の化合物及び／又は式(II)の化合物が添加されてなることを特徴とするリチウム二次電池、にある。

【0014】また、非水溶媒が、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の合計量に対して、(a)環状カルボン酸エステル44～90容量%と、(b)炭酸エステル1～45容量%と、(c)リン酸エステル9～55容量%とを含む非水溶媒であることが好ましい。更に、添加されている式(I)のビニレンカーボネート化合物及び式(II)のビニルエチレンカーボネート化合物の少なくとも一種の添加量が、リチウム塩が非水溶媒に溶解された非水系電解液と式(I)及び式(II)の化合物の合計量の0.1～10重量%であるのが好ましい。

【0015】

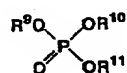
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。(非水系電解液)本発明の非水系電解液に用いられる非水溶媒は、(a)環状カルボン酸エステル、(b)炭酸エステル及び(c)リン酸エステルを含むものである。環状カルボン酸エステル(a)については、特に限定されるものではないが、その具体例としては、例えばβ-プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、β-ブチロラクトンのようなβ-ラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-カプリラクトン、γ-ラウロラクトン、γ-パルミトラ

クトンのようなγ-ラクトン、δ-バレロラクトン、δ-カプロラクトンのようなδ-ラクトン、ε-カプロラクトンのようなε-ラクトン等が挙げられる。これらの中、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンが好ましい。なお、これらは単独で、又は二種以上混合して用いてもよい。

【0016】炭酸エステル(b)についても、特に限定されるものではないが、その具体例としては、例えば炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンのような環状の炭酸エステル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジ-n-プロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸メチルエチル、炭酸メチル-n-プロピル、炭酸メチルイソプロピル、炭酸エチル-n-プロピル、炭酸エチルイソプロピル及び炭酸-n-プロピルイソプロピル等の鎖状の炭酸エステルが挙げられる。これらの中でも炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチルが好ましく、更に環状炭酸エステルが特に好ましい。なお、これらは単独で、又は二種以上混合して用いてもよい。また、リン酸エステルについても特に限定はされないが、式(III)で示される化合物又は式(IV)で示される化合物が好ましい。

【0017】

【化8】

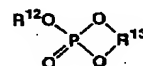


(III)

【0018】(式中、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立して、炭素数1～4の、フッ素で置換されていてもよいアルキル基を表す。但しR⁹、R¹⁰及びR¹¹の炭素数の合計は3～7である)

【0019】

【化9】



(IV)

【0020】(式中、R¹²は炭素数1～4の、フッ素で置換されていてもよいアルキル基を表し、R¹³は炭素数2～8のアルキレン基を表す)

【0021】式(III)において、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立して、炭素数1～4の、直鎖又は分岐状の、アルキル基又はフッ素で置換されているアルキル基を表す。但し、R⁹、R¹⁰及びR¹¹の炭素数の合計は3～7、好ましくは4～6である。そして、R⁹、R¹⁰及びR¹¹がアルキル基である場合、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基を挙げることができる。また、R⁹、R¹⁰及びR¹¹がフッ素置換アルキル基である場合、その具体例としては、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロブチル基を挙げることができる。

【0022】そして、式(III)のリン酸エステルの実例としては、例えばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸ジメチルブチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸ジプロピルメチル、リン酸ジブチルメチル、リン酸メチルエチルプロピル、リン酸メチルエチルブチル、リン酸メチルプロピルブチル等が挙げられる。また、フッ素置換リン酸エステルの具体例としては、例えばリン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸ヘptaフルオロブチルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リン酸ヘptaフルオロブチルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピル、リン酸ヘptaフルオロブチルメチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルメチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルブチル、リン酸ヘptaフルオロブチルメチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジエチル、リン酸ヘptaフルオロブチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルエチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルプロピル、リン酸ヘptaフルオロブチルエチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルエチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルブチル、リン酸ヘptaフルオロブチルエチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルジプロピル、リン酸ヘptaフルオロブチルジプロピル、リン酸トリフルオロエチルプロピルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルプロピルブチル、リン酸ヘptaフルオロブチルプロピルブチル、リン酸トリフルオロエチルジブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジブチル、リン酸ヘptaフルオロブチルジブチル等が挙げられる。これらの中でもリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピルが好ましく、特にリン酸トリメチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルジメチル、が好ましい。なお、これらは単独で、又は二種以上混合して用いてもよい。

【0023】式(IV)において、R¹²は炭素数1~4、好ましくは1~2の、直鎖状又は分岐状、好ましくは直鎖状の、アルキル基又はフッ素置換アルキル基、好ましくはアルキル基を表す。その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘptaフルオロブチル基が挙げら

れる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。また、R¹³は炭素数2~8、好ましくは2~3の、直鎖状又は分岐状の、更に好ましくは炭素数2の直鎖状のアルキレン基を表す。その具体例としては、例えばエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、1, 1, 2-トリメチルエチレン基、ヘキサメチレン基、テトラメチルエチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられる。これらの中、エチレン基が好ましい。

【0024】そして、式(IV)の化合物の中、R¹³がエチレン基であり、R¹²がメチル基、エチル基及びトリフルオロエチル基から選ばれる基が好ましい。

【0025】そして、R¹²がアルキル基である式(IV)の環状リン酸エステルの具体例としては、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル、リン酸エチレン-*n*-プロピル、リン酸エチレンイソプロピル、リン酸エチレン-*n*-ブチル、リン酸エチレン-*sec*-ブチル、リン酸エチレン-*tert*-ブチル、リン酸プロピレンメチル、リン酸プロピレンエチル、リン酸プロピレン-*n*-プロピル、リン酸プロピレンイソプロピル、リン酸プロピレン-*n*-ブチル、リン酸プロピレン-*sec*-ブチル、リン酸プロピレン-*tert*-ブチル、リン酸トリメチレンメチル、リン酸トリメチレンエチル、リン酸トリメチレン-*n*-プロピル、リン酸トリメチレンイソプロピル、リン酸トリメチレン-*n*-ブチル、リン酸トリメチレン-*sec*-ブチル、リン酸トリメチレン-*tert*-ブチル、リン酸ブチレンメチル、リン酸ブチレンエチル、リン酸ブチレン-*n*-プロピル、リン酸ブチレンイソプロピル、リン酸ブチレン-*n*-ブチル、リン酸ブチレン-*sec*-ブチル、リン酸ブチレン-*tert*-ブチル、リン酸イソブチレンメチル、リン酸イソブチレンエチル、リン酸イソブチレン-*n*-ブチル、リン酸イソブチレン-*sec*-ブチル、リン酸イソブチレン-*tert*-ブチル、リン酸テトラメチレンメチル、リン酸テトラメチレンエチル、リン酸テトラメチレン-*n*-プロピル、リン酸テトラメチレンイソプロピル、リン酸テトラメチレン-*n*-ブチル、リン酸テトラメチレン-*sec*-ブチル、リン酸テトラメチレン-*tert*-ブチル、リン酸ペンタメチレンメチル、リン酸ペンタメチレンエチル、リン酸ペンタメチレン-*n*-プロピル、リン酸ペンタメチレンイソプロピル、リン酸ペンタメチレン-*n*-ブチル、リン酸ペンタメチレン-*sec*-ブチル、リン酸ペンタメチレン-*tert*-ブチル、リン酸トリメチルエチレンメチル、リン酸トリメチルエチレン-*n*-プロピル、リン酸トリメチルエチレンイソプロピル、リン酸トリメチルエチレン-*n*-ブチル、リン酸トリメチルエチレン-*sec*-ブチル、リン酸トリメチルエチレン-*tert*-ブチル、リン酸ヘキサメチレンメチル、リン酸ヘキサメチレンエチル、リン酸ヘキサメチレン-

n-プロピル、リン酸ヘキサメチレンイソプロピル、リン酸ヘキサメチレン-n-ブチル、リン酸ヘキサメチレン-sec-ブチル、リン酸ヘキサメチレン-t-ブチル、リン酸テトラメチルエチレンメチル、リン酸テトラメチルエチレンエチル、リン酸テトラメチルエチレン-n-プロピル、リン酸テトラメチルエチレンイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレン-n-ブチル、リン酸テトラメチルエチレン-sec-ブチル、リン酸テトラメチルエチレン-t-ブチル、リン酸ヘプタメチレンメチル、リン酸ヘプタメチレンエチル、リン酸ヘプタメチレン-n-プロピル、リン酸ヘプタメチレンイソプロピル、リン酸ヘプタメチレン-n-ブチル、リン酸ヘプタメチレン-sec-ブチル、リン酸ヘプタメチレン-t-ブチル、リン酸オクタメチレンメチル、リン酸オクタメチレンエチル、リン酸オクタメチレン-n-プロピル、リン酸オクタメチレンイソプロピル、リン酸オクタメチレン-n-ブチル、リン酸オクタメチレン-sec-ブチル、リン酸オクタメチレン-t-ブチル等が挙げられる。中でも、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチルが好ましい。

【0026】また、R¹²がフッ素置換アルキル基である式(IV)のフッ素置換環状リン酸エステルの具体例としては、例えばリン酸エチレントリフルオロエチル、リン酸エチレンペンタフルオロプロピル、リン酸エチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸エチレンヘプタフルオロブチル、リン酸プロピレントリフルオロエチル、リン酸プロピレンペンタフルオロプロピル、リン酸プロピレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸プロピレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ブチレントリフルオロエチル、リン酸ブチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ブチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ブチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ジメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸ジメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ペンタメチレントリフルオロエチル、リン酸ペンタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ペンタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ペンタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘキサメチレントリフルオロエチル、リ

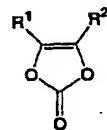
ン酸ヘキサメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘプタメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘプタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸オクタメチレントリフルオロエチル、リン酸オクタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸オクタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸オクタメチレンヘプタフルオロブチル等が挙げられる。中でも、リン酸エチレントリフルオロエチルが好ましい。

【0027】本発明で使用する非水溶媒は、好ましくは、(a)、(b)及び(c)成分から本質的になる。非水溶媒中における各成分の割合は、(a)成分、

(b)成分及び(c)成分の合計量に対して、(a)成分：44~90容量%、好ましくは45~85容量%、更に好ましくは45~80容量%であり；(b)成分：1~45容量%、好ましくは5~45容量%、更に好ましくは10~45容量%であり；(c)成分：9~55容量%、好ましくは15~55容量%、更に好ましくは15~50容量%である。なお、上記の容量比において、各成分の体積比としては、25℃で測定した値を用いる。また、炭酸エチレンのように室温で固体のものは、融点まで加熱して熔融状態で測定した値を用いる。上記の(a)、(b)及び(c)成分に加えて、本発明の特徴を損なわない範囲で、リチウム二次電池用電解液として従来より知られているその他の有機溶媒を、混合して用いることもできる。本発明で使用する非水溶媒には、式(1)のビニレンカーボネート化合物及び式(1)のビニルエチレンカーボネート化合物から選ばれる少なくとも一種が添加される。

【0028】

【化10】

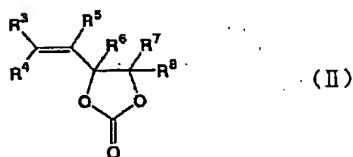


(1)

【0029】(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す)

【0030】

【化11】



【0031】(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)

【0032】式(Ⅰ)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^1 及び R^2 が炭素数1～4のアルキル基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。そして、このような一般式(Ⅰ)で表されるビニレンカーボネート化合物の具体例としては、ビニレンカーボネート、4-メチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4-メチル-5-エチルビニレンカーボネート等を挙げることができる。中でもビニレンカーボネート、4-メチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。

【0033】式(Ⅱ)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は分岐状のアルキル基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 が炭素数1～4のアルキル基又は分岐状のアルキル基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。そして、このような一般式(Ⅱ)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物の具体例としては、4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-*n*-プロピルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-*n*-プロピルエチレンカーボネート等を挙げることができる。

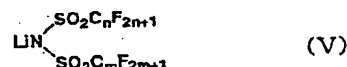
【0034】中でも4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネートが好ましく、4-ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。これらは二種以上混合してもよい。本発明で使用する式(Ⅰ)のビニレンカーボネート化合物及び式(Ⅱ)のビニルエチレンカーボネート化合物から選ばれる少なくとも一種の添加量は、好ましくは、上記非水溶媒と式

(Ⅰ)及び式(Ⅱ)の化合物の合計量に基づいて、0.

1～10重量%であり、更に好ましくは、0.1～10重量%であり、特に、0.5～7重量%が好ましい。このようなビニレンカーボネート化合物及びビニルエチレンカーボネート化合物を該非水溶媒に添加することは、該非水溶媒を用いる際に生じる電池の充放電特性(充放電効率、充放電容量)を改善する効果がある。また、溶質のリチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ の無機酸リチウム塩又は前記の一般式(V)で示される有機酸リチウム塩を用いることができる。

【0035】

【化12】



【0036】(式中、 m 及び n は、それぞれ独立して、1～4の整数を表す)

式(V)の有機酸リチウム塩としては、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2C_3F_7)_2$ 、 $LiN(SO_2C_4F_9)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3) \cdot (SO_2C_2F_5)$ 、 $LiN(SO_2CF_3) \cdot (SO_2C_3F_7)$ 、 $LiN(SO_2CF_3) \cdot (SO_2C_4F_9)$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5) \cdot (SO_2C_3F_7)$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5) \cdot (SO_2C_4F_9)$ 、 $LiN(SO_2C_3F_7) \cdot (SO_2C_4F_9)$ 等が挙げられる。これらの中、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3) \cdot (SO_2C_4F_9)$ が好ましい。

【0037】本発明において、電解質の溶質として、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ の無機酸リチウム塩又は式(V)の有機酸リチウム塩を混合溶媒に溶解して用いる理由は、高い導電率と電気化学的に優れた電解液を得ると共に充放電容量及び充放電サイクル特性に優れた電池を得るためである。またも該リチウム塩は、電解液中の溶質濃度が通常、0.5～2mol/dm³、好ましくは0.5～1.5mol/dm³となるように使用される。0.5mol/dm³未満又は2mol/cm³を超える範囲では、電解液の導電率が低下するため好ましくない。

【0038】(リチウム二次電池)本発明のリチウム二次電池は、上記の電解液と、負極及び正極を含んで構成される。電池を構成する負極材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛、難黒鉛化性炭素及び非晶質炭素、或いは、リチウム金属及びリチウムとアルミニウム、錫、亜鉛、銀、鉛等の金属との合金等を用いることができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いてもよい。負極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0039】電池を構成する正極材料としては、リチウ

ムマンガ化合物、リチウムコバルト化合物、リチウムニッケル化合物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用可能であり、前記のリチウム遷移金属複合酸化物が好ましいものである。正極の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。正極集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

【0040】電池の形状は、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等公知のものが使用可能である。電池を構成するセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等が使用可能である。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に制約されるものではない。なお、電解液の性能及び電池性能は以下の方法で評価した。

【0042】1. 電解液の自己消火性評価：幅15mm、長さ300mm、厚さ0.19mmの短冊状のガラス繊維濾紙を、電解液の入ったビーカーに10分以上浸して、電解液をガラス繊維濾紙に十分に含浸させた。次に、ガラス繊維濾紙に付着した過剰の電解液を、ビーカーの縁で除いた後、ガラス繊維濾紙の一端をクリップで挟み垂直に吊した。この下端よりライター類の小ガス炎で約3秒間加熱し、火源を取り除いた状態での自己消火性の有無、及び消火するまでの時間を測定した。

【0043】2. 電解液の導電率の測定：東亜電波工業(株)製の導電率計CM-30S及び電導度セルCG-511Bを用いて、25℃における導電率を測定した。

【0044】3. 電池充放電特性の測定：

＜負極の作製＞負極は、以下のようにして作製した。負極活物質としての炭素材料に、結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比90：10の比率で混合し、これを溶剤(N-メチルピロリドン)に分散させてスラリーとした後、集電体としての銅箔に両面塗布して乾燥させ、負極シートを得た。得られた負極シートを幅20mm、長さ150mmに切断して負極とした。

【0045】＜正極の作製＞正極は、以下のようにして作製した。正極活物質としてのリチウムコバルト化合物(LiCoO₂)に、導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比で90：5：5で混合し、これをN-メチルピロリドンに分散させてスラリーとしたものを、正極集電体としてのアルミ

ニウム箔に両面塗布して乾燥させ、正極シートを得た。得られた正極シートを幅20mm、長さ150mmに切断して正極とした。

【0046】＜電池の作製＞前記のようにして得られた負極、及び正極にそれぞれ電極端子を取り付け、幅2.5mm、長さ200mmの多孔性ポリプロピレンフィルムのセパレータを介して捲回し、電池充放電特性評価用の素子を作製した。この素子を、乾燥アルゴン雰囲気下で、電極端子付き密閉セルに收容し、該非水電解液を注入した後、電池内の気密性を保持した。充電は、4.2V、50mA定電流定電圧充電方法で行い、8時間経過した時点にて終了とした。放電は、10mAの定電流で行い、電圧が2.5Vに達した時点で終了とした。この充放電サイクルによって、充放電特性の測定を行った。このようにして作製された素子の電池放電容量は、約50mAhである。

【0047】4. 電池の熱安定性(熱分解速度)の測定：

＜充電電池の作製＞前記のようにして得られた電池充放電特性評価用の素子を、乾燥アルゴン雰囲気下で、電極端子付き密閉セルに收容し、該非水電解液を注入した後、電池内の気密性を保持した。充電は、4.2V、50mA定電流定電圧充電方法で行い、8時間経過した時点にて終了とし、放電は、10mAの定電流で行い、電圧が2.5Vに達した時点で終了とした。この充放電サイクルを二回繰り返した後、4.2V終止電圧で終了し、充電状態の電池素子を作製した。このようにして作製された電池素子の充電容量は、約50mAhである。

【0048】＜電池熱安定性の測定＞電池熱安定性の測定は、上記のようにして得られた充電電池素子を、乾燥アルゴン雰囲気下で、所定の高圧密閉セル(耐圧105×10⁵Pa)に收容し、高温高圧熱量計(SYSTAG社製 Radex-solo)を用いて、25～300℃の温度範囲を毎分1℃の昇温速度で昇温した時の電池の熱分解過程における発熱速度、及び圧力上昇速度を測定して、電池の熱安定性(熱分解速度)を測定した。

【0049】実施例1～11及び比較例1～3

第1表に示す非水系混合溶媒に第1表に示す溶質及び添加剤を溶解して、溶質濃度が1mol/dm³の電解液を調製した。次に、この電解液の自己消火性(難燃性)及び導電率を測定した。更に、負極活物質として人造黒鉛を、正極活物質にLiCoO₂を用いた円筒型電池素子を作製し、第1表に示す電解液を用いて充放電容量及び電池の熱安定性を測定した。その結果を第1表に示す。また、実施例1の電解液を用いて作製した円筒型電池素子の初回充放電曲線の結果を図1に、及び充電電池素子の熱安定性(発熱温度及び圧力変化)の結果を図2に示す。

【0050】なお、表中の略号は下記を示す。

GBL : γ-ブチロラクトン

GVL : γ-バレロラクトン
 ECL : ε-カプロラクトン
 EC : 炭酸エチレン
 PC : 炭酸プロピレン
 DEC : 炭酸ジエチル
 TMP : リン酸トリメチル
 EDMP : リン酸ジメチルエチル
 PDMP : リン酸ジメチルプロピル

BDMP : リン酸ジメチルブチル
 DEMP : リン酸ジエチルメチル
 EEP : リン酸エチレンエチル
 VC : ビニレンカーボネート
 VEC : 4-ビニルエチレンカーボネート

【0051】

【表1】

第1表

| | | 電解液 | | | 添加剤 | | 導電率 (mS/cm) | 自己 消火性 (分) | 放電 容量 (mAh) | 発熱 速度 ℃/分 | 圧力上 昇速度 x10 ⁵ Pa /分 |
|-------------|----|-------------------|-------------|----------|-----|-----|----------------|------------------|-------------------|-----------------|---|
| | | 溶質 | 溶媒 | 体積比 | 溶媒 | 配合量 | | | | | |
| 実 施 例 | 1 | LiPF ₆ | GEL+EC+EDMP | 45:35:20 | VC | 5 | 9.5 | 1秒以内 | 55 | 1.6 | 1.5 |
| | 2 | LiPF ₆ | GEL+EC+EDMP | 50:30:20 | VC | 5 | 9.6 | 1秒以内 | 55 | 1.5 | 1.4 |
| | 3 | LiPF ₆ | GEL+EC+EDMP | 60:20:20 | VC | 10 | 10.0 | 1秒以内 | 51 | 1.1 | 0.7 |
| | 4 | LiPF ₆ | GEL+EC+EDMP | 70:10:20 | VC | 10 | 10.4 | 1秒以内 | 52 | 0.5 | 0.5 |
| | 5 | LiPF ₆ | GEL+EC+TMP | 60:20:20 | VEC | 10 | 10.6 | 1秒以内 | 45 | 1.1 | 1.3 |
| | 6 | LiPF ₆ | GEL+EC+PDMP | 60:20:20 | VEC | 10 | 9.4 | 1秒以内 | 53 | 0.8 | 1.5 |
| | 7 | LiPF ₆ | GEL+EC+BDMP | 60:20:20 | VEC | 10 | 8.1 | 5秒以内 | 55 | 0.7 | 1.2 |
| | 8 | LiPF ₆ | GEL+EC+DEMP | 60:20:20 | VC | 5 | 6.5 | 1秒以内 | 52 | 1.1 | 0.7 |
| | 9 | LiPF ₆ | GVL+FC+EDMP | 50:30:20 | VC | 5 | 5.7 | 1秒以内 | 45 | 2.0 | 3.1 |
| | 10 | LiPF ₆ | GVL+DEC+EEP | 50:20:20 | VC | 5 | 5.1 | 1秒以内 | 46 | 1.5 | 1.8 |
| | 11 | LiPF ₆ | ECL+PC+EDMP | 45:40:15 | VC | 5 | 4.6 | 1秒以内 | 48 | 0.7 | 1.3 |
| 比 較 例 | 1 | LiPF ₆ | EC+DEC | 50:50 | なし | — | 8.3 | なし | 60 | 162 | 165 |
| | 2 | LiPF ₆ | EC+DEC+TMP | 60:20:20 | なし | — | 8.9 | 1秒以内 | 0 | — | — |
| | 3 | LiPF ₆ | EC+DEC+TMP | 60:20:20 | VC | 5 | 8.8 | 1秒以内 | 43 | 16.5 | 14.5 |

【0052】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用電解液は、難燃性（自己消火性）を有し、良好な充放電サイクル特性が得られると共に、電池の熱分解時において熱分解速度が小さく、安全性、信頼性も高い等、本発明は優れた特有の効果奏する。

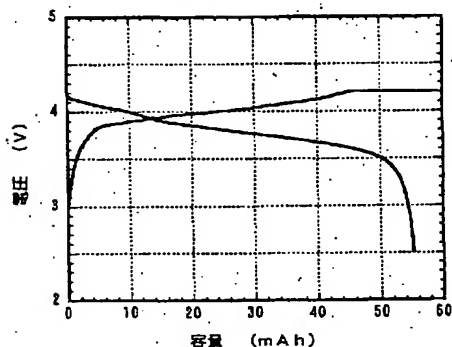
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の初回充放電曲線を示す図である。

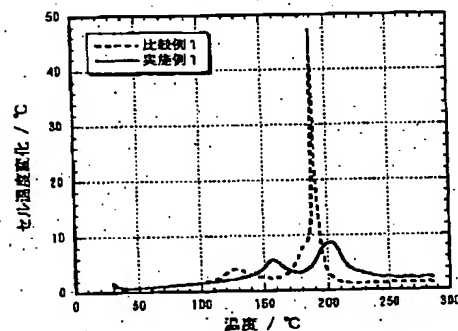
【図2】実施例1で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の熱安定性を示す図である。

【図3】実施例1で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の熱安定性を示す図である。

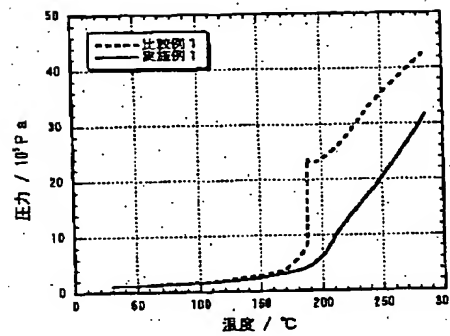
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 古田 土 稔

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 藤井 隆

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ07 AJ12 AK03 AL07
AL08 AL12 AM03 AM05 AM07
HJ01 HJ02